

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 平1-309003

⑤ Int. Cl.⁴G 02 B 1/10
C 09 K 3/16

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

Z-8106-2H
7215-4H

⑬ 公開 平成1年(1989)12月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 撥水性を有する帯電防止物品

⑯ 特 願 昭63-140082

⑰ 出 願 昭63(1988)6月7日

⑱ 発 明 者 下 山 直 樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 谷 口 孝 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

撥水性を有する帯電防止物品

2. 特許請求の範囲

透明基体の表面に硬化被膜を設け、さらに該被膜上にSnO₂を主成分としてなる透明導電膜を少なくとも1層含む、2層以上の反射防止被膜を設け、さらに該被膜上に500Å以下の厚みを有する撥水性有機物を被覆させてなることを特徴とする撥水性を有する帯電防止物品。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、眼鏡用レンズ、カメラ用レンズ、CRT用フィルター、計器盤などの光学用に適した撥水性を有する帯電防止物品に関する。

〔従来の技術〕

プラスチック成形品は、その透明性、軽量性、易加工性、耐衝撃性、染色が容易であるなどの特徴を生かして多用途に使用され近年大幅に需要が増えている。

しかし、その反面表面硬度、反射防止性、帯電防止性が不充分であった。これらの欠点の改良手段として数多くの提案がなされている。

その中で、透明な導電性を有する反射防止膜として特公昭53-28214号公報に、真空蒸着により、Inまたはその酸化物を含む反射防止膜をコートする方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、この技術は、表面硬度が低いといった問題点を有していた。

さらに、この技術は帯電防止性がある反面、撥水性が不充分であり、水滴が付着し、そのまま乾燥した場合、水滴中に含まれる無機物が残滓となって表面にこびり付きやすく、また、水に対する濡れ性が大きいために雨滴、水の飛沫が付着すると大きく拡がり、眼鏡レンズなどにおいては大面積にわたり物体がゆがんで見えたりする場合があった。

本発明の目的は、優れた撥水性を有するため、表面についた無機物などが除去しやすく、かつ表

面硬度、帯電防止性、反射防止性のすべてが優れた撥水性を有する帯電防止物品を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記目的を達成するために、下記の構成を有する。

「透明基体の表面に硬化被膜を設け、さらに該被膜上に SnO_2 を主成分としてなる透明導電膜を少なくとも1層含む、2層以上の反射防止被膜を設け、さらに該被膜上に 500\AA 以下の厚みを有する撥水性有機物を被覆させてなることを特徴とする撥水性を有する帯電防止物品。」

本発明における透明基体としては、例えば、無機ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリマー、(ハロゲン化)ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体、(ハロゲン化)ビスフェノールAのウレタン変性ジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体、ポリスチレンおよびその共重合体などの成

い。

本発明はこれらの透明基体上にまず硬化被膜を設けてなるものであるが、使用可能な被膜の例としては、ポリビニルアルコール、セルロース類、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリシロキサン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。中でも表面硬度、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性などの点から熱硬化性樹脂が好ましく用いられるが、とくに表面硬度向上の点からポリシロキサン樹脂が好ましく用いられる。

オルガノポリシロキサンを形成せしめる組成物の代表的な例を挙げると次の一般式(A)で表される有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物が挙げられる。

$$\text{R}_a \text{R}'^b \text{SiX}_{4-a-b} \quad (\text{A})$$

(ここで、R、R'は、炭素数1~10の有機基であり、Xは加水分解性基である。aおよびbは0または1である。)

ここでR、R'は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、

形物、例えば、レンズ、シート、フィルム、コンパクトディスクなどが挙げられる。とくに、基体上に硬化被膜を設けるという点からプラスチックが好ましく適用される。

ここで透明基体とは下式により求められる曇価が80%以下の透明性を有する透明基体であって、必要に応じ、染料などで着色されているもの、模様状に彩色されているものもこれに含めることができる。

$$\text{曇価(パーセント)} = \frac{\text{拡散光線透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100$$

本発明の意図するところの光線反射率の低下および光線透過率の向上効果をより有効に発揮させるためにはできるだけ透明性のあるものが好ましい。さらに本発明における光線反射率の低下が基体の一方の面のみで充分である場合には、その反対面が不透明なもので覆われた基体であっても、本発明で言うところの透明基体として使用できる。この場合には、曇価としては反対面における不透明物質を除去したもので定義されなければならない。

グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基ないしシアノ基を有する炭化水素基であり、同種であっても、異種であってもよい。Xはハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルコキシ、フェノキシないしアセトキシ基などから選ばれる加水分解可能な置換基であれば、いかなるものであってもよい。a、bは各々0または1である。

これらの有機ケイ素化合物は1種または2種以上添加することも可能である。とくに染色性付与の目的にはエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適であり、高付加価値なものとなる。

上記の組成物は通常揮発性溶媒に希釈して液状組成物として塗布される。溶媒として用いられるものは、特に限定されないが、使用にあたっては被塗布物の表面性状を損わぬことが要求され、さらには組成物の安定性、基体に対する濡れ性、揮発性などをも考慮して決められるべきである。また溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として

用いることも可能である。

さらに、硬化被膜の硬度向上、反射防止被膜との密着性向上などの目的に好ましく使用される構成成分として微粒子状無機酸化物がある。かかる微粒子状無機酸化物とは塗膜状態で透明性を損わないものであり、その目的を達成するものであればとくに限定されないが、作業性、透明性付与の点から特に好ましい例としてはコロイド状に分散したゾルが挙げられる。さらに具体的な例としては、シリカゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、酸化アンチモンゾル、アルミナゾルなどが挙げられる。微粒子状無機酸化物の添加量は、特に限定されないが、効果をより顕著に表すためには、硬化被膜中に5重量%以上、80重量%以下含まれることが好ましい。すなわち、5重量%未満では、明らかな添加の効果が認められず、80重量%を越えると透明基体との密着性不良、被膜自体にクラック発生、耐衝撃性低下などの問題がある。

微粒子状無機酸化物としては、平均粒子径1～200mμのものが通常は使用されるが、好まし

くは5～100mμの粒子径のものが使用される。

平均粒子径が200mμを越えるものは、生成被膜の透明性を低下させ、濁りの大きなものとなり、厚膜化が困難となる。また、1mμ未満のものは安定性が悪く、再現性が乏しいものとなる。また微粒子の分散性を改良するために各種の界面活性剤やアミンを添加しても何ら問題はない。さらには2種以上の微粒子状無機酸化物を併用して使用することも何ら問題はない。

さらには、これらの硬化被膜を形成せしめるためのコーティング組成物中には、塗布時におけるフローを向上させる目的で各種の界面活性剤を使用することも可能であり、とくにジメチルポリシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効である。

さらに耐候性を向上させる目的で紫外線吸収剤、また耐熱劣化向上法として酸化防止剤を添加することも可能である。

さらに、これらのコーティング組成物中には、

被膜性能、透明性などを大幅に低下させない範囲で各種の無機化合物なども添加することができる。これらの添加物の併用によって基体との密着性、耐薬品性、表面硬度、耐久性、染色性などの諸物性を向上させることができる。前記の添加可能な無機材料としては以下の一般式〔I〕で表される金属アルコキシド、および各種のキレート化合物および／またはその加水分解物が挙げられる。



(ここでQはアルキル基、アシル基、アルコキシアルキル基であり、mは金属Mの電荷数と同じ値である。Mとしてはケイ素、チタン、ジルコン、アンチモン、タンタル、ゲルマニウム、アルミニウムなどである。)

本発明における硬化被膜を形成せしめる場合には、硬化促進、低温硬化などを可能とする目的で各種の硬化剤が使用可能である。硬化剤としては各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機ケイ素樹脂硬化剤などが適用される。

これらの硬化剤の具体的な例としては、各種の

有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯化合物あるいは金属アルコキシド、さらにはアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩などの各種塩、さらには、過酸化物、アゾビスイソプロピロニトリルなどのラジカル重合開始剤などが挙げられる。これらの硬化剤は2種以上混合して使用することも可能である。これらの硬化剤の中でも本発明の目的には、塗料の安定性、コーティング後の塗膜の着色防止などの点から、特に下記に示すアルミニウムキレート化合物が有用である。

ここでいうアルミニウムキレート化合物とは、一般式 AlY_nZ_{3-n} で示されるアルミニウムキレート化合物である。

(但し式中、YはOL(Lは低級アルキル基)、Zは一般式 $M^1COCH_2COM^2$ (M^1 , M^2 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子、および一般式 $M^3COCH_2COOM^4$ (M^3 , M^4 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少

なくとも1つであり、 n は0、1または2である。
 $\text{Al}_n\text{Y}_n\text{Z}_{3-n}$ で示されるアルミニウムキレート化合物のうちで、組成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点からして、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムジ- n -ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ- i so-プロポキシドモノメチルアセトアセテートなどが好ましい。これらは2種以上を混合して使用することも可能である。

塗布方法としては通常のコーティング作業で用いられる方法が適用可能であるが、たとえば浸漬法、流し塗り法、スピンコート法などが好ましい。このようにして塗布されたコーティング組成物は一般には加熱乾燥によって硬化される。

加熱方法としては熱風、赤外線などで行うことが可能である。また加熱温度は適用される基体および使用されるコーティング組成物によって決定されるべきであるが、通常は室温から250℃、

より好ましくは35～200℃が使用される。これより低温では硬化または乾燥が不充分になりやすく、またこれより高温になると熱分解、亀裂発生などが起り、さらには黄変などの問題を生じやすくなる。

本発明におけるコーティング組成物の塗布にあたっては、塗布されるべき表面は清浄化されていることが好ましく、清浄化に際しては界面活性剤による汚れ除去、さらには有機溶剤による脱脂、フレオンによる蒸気洗浄などが適用される。また密着性、耐久性の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段である。特に好ましく用いられる方法としては、後述の活性化ガス処理、温度にもよるが酸、アルカリなどによる薬品処理である。

本発明における硬化被膜の膜厚は、特に限定されるものではない。しかし、密着強度の保持、硬度などの点から0.1～20ミクロンの間で好ましく用いられる。特に好ましくは、0.4～10ミクロンである。

本発明は、これらの硬化被膜上に SnO_2 を主成分としてなる透明導電膜を少なくとも1層含む、2層以上の反射防止被膜を設けてなるものであるが、形成に際しては、被膜の前処理として活性化ガス処理、薬品処理などを施してもよい。かかる活性化ガス処理とは、常圧、もしくは減圧下において、生成するイオン、電子あるいは、励起された気体による処理である。これらの活性化ガスを生成させる方法としては、例えば、コロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などによるものである。特に減圧下で高周波放電によって得られる低温プラズマによる処理が、再現性、生産性などの観点から、好ましく使用される。ここで使用されるガスは、特に限定されるものではないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フレオン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一酸化窒素、二酸化窒素などが挙げられる。これらは、一種のみならず、二種以上混合しても使用可能である。

前記の中で好ましいガスとしては、酸素が挙げられ、空気などの自然界に存在するものであってもよい。特に好ましくは、純粋な酸素ガスが密着性向上に有効である。さらには、同様の目的で前記使用に際しては、処理基体の温度を上げることも可能である。

つぎに本発明における、 SnO_2 を主成分としてなる透明導電膜を少なくとも1層有する、2層以上の反射防止被膜とは、 SnO_2 を60重量%以上含有してなる層を少なくとも1層有し、さらに SnO_2 を主成分としてなる層以外に、1層以上の被膜を有する多層の反射防止被膜である。ここで、透明導電膜を形成する成分において、 SnO_2 以外の添加可能な成分としては、 Sb 、 In などの金属酸化物が導電性向上の点からも好ましい。 SnO_2 を主成分としてなる被膜は、従来のITO膜に比べて被膜の吸収が少ないばかりか、耐候性が良好なことから屋外用途に有用である。被膜の厚さは、導電性および透明性の観点から50～5000Åであることが好ましく、さらには200～3000Åが好ま

しい。

本発明における SnO_2 を主成分とする透明導電膜を形成する手段としては、液状コーティングあるいは真空蒸着、スパッタリングなどのドライコーティングが適用可能である。特に被膜の緻密性、導電性などの観点からドライコーティングが好ましく使用される。また、ドライコーティングの中でも被膜形成時間の短縮のためには真空蒸着、とくに $1 \text{ \AA}/\text{sec} \sim 5 \text{ \AA}/\text{sec}$ の速度で蒸着することが透明性、導電性向上により好ましい。さらに、真空蒸着による被膜形成に際しては、酸素ガス雰囲気下での高周波放電中、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 以下のガス導入下での蒸着、さらに高周波放電出力を高めること、例えば50ワット以上が透明性、導電性などの観点から好ましく使用される。さらに、導電性を向上させる目的から被コーティング基体を加熱することも有効な手段である。

かかる SnO_2 を主成分としてなる透明導電膜そのものの透明性としては、全光線透過率で言うところの60%以上、とくに光学用途についてはさら

に75%以上を有することが好ましい。また、導電性としては、本発明が帯電防止物品であるとの意味からも、 $1 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以下、とくに低い帯電防止性を要求される用途に関しては、 $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

本発明における SnO_2 を主成分としてなる透明導電膜以外の反射防止膜構成成分としては特に限定されないが、例えば SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 HgO 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 HfO_2 などの酸化物、 HgF_2 、 AlF_3 、 BaF_2 、 LiF 、 CaF_2 、 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ などのフッ化物、 Si_3N_4 などの窒化物が挙げられる。

金属としては、 Cr 、 Ta 、 Ti 、 W などが挙げられる。

これらの物質は、一種のみならず二種以上を混合して使用することも可能である。

また、各層間の密着性向上手段として前述の高周波放電処理、イオンビーム処理などが有効である。さらに、反射防止被膜の最上層に好ましく用いられる低屈折率物質としては、前述の SiO_2 、

Al_2O_3 などの酸化物、 HgF_2 、 AlF_3 、 BaF_2 、 LiF 、 CaF_2 、 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ などのフッ化物などが好ましい例として挙げられるが、硬度、密着性、耐水性、耐熱性の点から SiO_2 を主成分としてなる被膜が特に好ましい。ここで SiO_2 を主成分としてなる低屈折率被膜とは、 SiO_2 が被膜中に50重量%以上含有するものであり、それ以外の添加可能な成分としては、特に限定されるものではない。

本発明の反射防止膜は、前記のとおり、 SnO_2 を主成分とする層を少なくとも一層有し、さらに他成分からなる層を一層以上有する多層膜からなるものであるが、ここで多層膜の膜構成の組合せとしては、透明基体の屈折率、さらには硬化被膜の膜厚および屈折率などによって、その最適な組合せは異なる。また、要求される反射防止特性、あるいはその他の物理特性、さらには耐久特性などによっても、その最適な組合せは異なる。とくに反射防止特性に関してはすでに多くの組合せが提案されており（光学技術コンタクト Vol 9, No 8,

17~23, (1971), "OPTICS OF THIN FILMS" 159~283, A. VASICEK (NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY) (AMSTERDAM (1960))), 本発明においてもこれらの組合せを用いることは何らの問題もない。本発明を光学用途、とりわけ光学用レンズに適用する場合には SnO_2 を主成分とする層を最下層（硬化被膜上の第1層目）、または中間層とし、最上層（反射防止被膜の最外層）に SiO_2 を主成分としてなる被膜を有することが、表面硬度、反射防止特性、耐薬品性、耐候性などの点からもっとも好ましい。

一方、かかる2層以上からなる反射防止被膜は、その帯電防止性と反射防止性を必要とする部分に少なくとも設けられておれば充分であり、従って透明基体の表面全体であっても、その一部分であっても何ら問題はない。

また、本発明における帯電防止性としては、その反射防止被膜における導電性が $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以下である。

つぎに本発明における、撥水性有機物の被覆に

において、500Å以下の厚みを有するとは、平均の厚みが500Å以下であることを意味する。一般にプラスチック反射防止被膜の最外層であるSiO₂は微視的、たとえば電界放射型走査電子顕微鏡などで観察すると100~500Åの粒状物の堆積したものであることが確認される。従って撥水性有機物を被覆させるとは、これらの堆積物の粒子間隙にも入り込んだような状態で存在する場合も含む。しかし、撥水性を有する有機物の被覆としては、実質的に反射防止被膜の最外層である被膜全体を覆っていることが好ましい。

撥水性有機物質としては、撥水機能を有するものであれば特に限定されないが、とくに効果的なものとしては室温硬化型あるいは低温硬化型の有機ポリシロキサン系重合体、中でもポリジメチルシロキサン系重合体とその水に対する静止接触角を大きくすることが可能なことから好ましく使用される。かかる硬化性有機ポリシロキサンの具体例としては末端にシラノール基を有するポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、

ポリメチルビニルシロキサンなどのポリアルキル、ポリアルケニル、あるいはポリアリーールシロキサンに各種の架橋剤、例えばテトラアセトキシシラン、テトラアルコキシシラン、テトラエチルメチルケトオキシシラン、テトライソプロパニルシランなどの四官能シラン、さらにはアルキルあるいはアルケニルトリアセトキシシラン、トリケトオキシシラン、トリイソプロパニルシラン、またはトリアルコキシシランなどの3官能シランなどを添加混合したもの、場合によってはあらかじめ反応させたものがある。他の硬化性を有するポリシロキサンの例としてはSi-H結合を有するポリシロキサンと不飽和基を有する化合物を白金化合物などの触媒存在下に反応させて硬化させることなども挙げることができる。他の効果的なものとしてはフッ素含有混合物、とくにパーフルオロ基含有(メタ)アクリレートを含むポリマーおよび他のモノマーとの共重合体がある。これらの重合体中には架橋硬化せしめる目的で各種の官能基を導入させたものも使用されるが、その具体例

としてはヒドロキシ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有モノマー、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基含有モノマーなどとの共重合体が挙げられる。さらにはアリル(メタ)アクリレートなどの反応性の異なる二重結合を有するモノマーとの共重合体も架橋硬化可能な例として挙げられる。かかる共重合体の重合形態としてはとくに限定されず、ランダム共重合体、ブロック共重合体などが適用可能であるが、撥水性、被コーティング物との密着性向上などの点からブロック共重合体がとくに好ましく使用される。

以上の組成物中には硬化を促進させる目的、あるいは硬化可能なしめる目的から各種の硬化剤、3次元架橋剤を添加することもできる。これらの具体例としてはシリコーン樹脂硬化剤、シランカップリング剤、各種金属アルコレート、各種金属キレート化合物、イソシアネート化合物、メラミン樹脂、多官能アクリル樹脂、尿素樹脂などがある。

有機物の被覆に際する乾燥および/またはその

硬化方法としては適用される反射防止膜を有する基材および使用される物質によって決定されるべきであるが、通常は室温以上、100℃以下の加熱処理、さらには硬化性官能基、例えば重合体もしくはオリゴマ中の二重結合などを利用して紫外線、電子線、γ線などの放射線を用いて硬化させることもできる。

次にかかる有機物の被覆方法としては通常のコーティング作業で用いられる方法が適用可能であるが、反射防止効果の均一性、さらには反射干渉色のコントロールという観点からスピン塗装、浸漬塗装、カーテンフロー塗装などが好ましく用いられる。また作業性の点から紙、布などの材料に液を含浸させて塗布流延させる方法も好ましく使用される。

これらの有機物の被覆は通常揮発性溶媒に希釈して塗布される。溶媒として用いられるものは、特に限定されないが、使用にあたっては組成物の安定性、無機物に対する濡れ性、揮発性などを考慮して決められるべきである。また溶媒は1種の

みならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

また本発明の有機物中には反応性のない物質を透明性、耐久性などの他性能を大幅に低下させない範囲で各種添加させることも可能である。とくに塗布時におけるフロー向上の目的には、前述の界面活性剤の添加が有効である。

本発明の有機物の被覆としての好ましい例としては、前記有機ポリシロキサン系重合体、フッ素含有有機物などからなる被膜を形成する以外に、例えば有機ケイ素化合物が存在する環境下で表面処理することによって被覆させることも可能である。ここでいう有機ケイ素化合物とは、加水分解可能な任意の置換基を有するケイ素化合物であるが、具体的な例としては、下記一般式(B)で示される有機ケイ素置換基を含む化合物を挙げることができる。

$$R^2 R^3 a R^4 b Si - A_{3-a-b} \quad (B)$$

(ここで、 R^2 、 R^3 、 R^4 は各々水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリー

ル基、ハロゲン化アリール基から選ばれる1種であり、 a 、 b はそれぞれ0または1であり、 A は、加水分解性基である。)

一般式(B)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々同種であっても異種であってもよい。

かかる一般式(B)中での $R^2 R^3 a R^4 b Si$ で示される有機ケイ素置換基の具体的な代表例としては、トリメチルシリル、ジメチルシリル、メチルフェニルシリル、ビニルジメチルシリル、エチルジメチルシリル、ジエチルメチルシリル、トリエチルシリル、アリルジメチルシリル、3-アミノプロピルジメチルシリル、3-アミノプロピルジエチルシリル、3-アミノプロピルエチルメチルシリル、*p*-ビフェニルジメチルシリル、ビス(*p*-ビフェニル)メチルシリル、ビス(*p*-ビフェニル)フェニルシリル、*p*-ビフェニルジフェニルシリル、プロモメチルジメチルシリル、トリフェニルシリル、ビス(クロロメチル)メチルシリル、クロロメチルジメチルシリル、 γ -クロロプロピルジメチルシリル、ヨードメチルジメチルシリル、フロ

ロメチルジメチルシリル、 γ -(3,3,3-トリフロロ)プロピルジメチルシリル、 γ -パーフロロアルキルプロピルジメチルシリル、*n*-プロピルジメチルシリル、*i*-プロピルジメチルシリル、*n*-ブチルジメチルシリル、*sec*-ブチルジメチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、*t*-ブチルジフェニルシリル、1-クロロエチルジメチルシリル、2-クロロエチルジメチルシリル、シクロヘキシルジメチルシリル、ベンジルジメチルシリル、*n*-オクチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル、ジフェニルメチルシリル、ジフェニルビニルシリル、ジ-*n*-プロピルメチルシリル、トリ-*n*-プロピルシリル、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルシリル、 γ -グリシドキシプロピルジメチルシリル、 β -シアノエチルジメチルシリル、 γ -メルカプトプロピルジメチルシリル、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルシリル、 γ -フロロプロピルジメチルシリル、 γ -(3,3-ジフロロ)プロピルジメチルシリルなどが挙げられる。

とくに、水焼け防止性効果が大きい、さらには、

防汚性に優れているなどの点からトリメチルシリル、ジメチルシリル、 γ -(3,3,3-トリフロロ)プロピルジメチルシリル、フェニルジメチルシリルなどの有機ケイ素置換基などが好ましく使用される。

一般式(B)中、 A で示される置換基としては、クロル、フロムなどのハロゲン基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、 β -クロロエトキシなどのアルコキシ基、エトキシメトキシ、メトキシメトキシなどのアルコキシアルコキシ基、アセトキシ、トリフロロアセトキシ、ベンゾエートなどのカルボキシ基、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルアミノ、アリルアミノ、アニリノ、*n*-ブチルアミノなどのアミノ基、イミダゾリル、ピペリジル、1,2,4-トリアゾリル、1,2,3-トリアゾリル、ピロール、ピロリジニルなどの環状アミノ基または、イミノ基、アセトアミドなどのアミド基、シラノール基、ビニロキシ、アリルオキシなどのアリロキシ基、フェノキシ、トリクロロフェノキシ、ニトロフェノキシなどのアリーロキシ

基、ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシムなどのケトオキシム基、N-メチルカルバメート、N-(3-クロロフェニル)カルバメートなどのカルバメート基、ジメチルアミノキシ、ジエチルアミノキシなどのジアルキルアミノキシ基、ベンジロキシ、フェネチロキシなどのアラルキロキシ基、フルフリロキシなどのヘテロシクロアルコキシ基、シクロヘキシロキシなどのシクロアルキロキシ基、メチルビニロキシ基、ウレア、ジフェニルウレアなどのウレア基などがその具体例として挙げられる。なお、Aが、アミノ基、アミド基、オキシムの一種であるジオキシム基、ジあるいはトリアルコキシ基、ウレア基などにおいては、一般式(B)中の $R^2 R^3$ 、 R^4 、 Si で示される有機ケイ素置換基が一分子内に2個以上含まれた化合物であっても何ら問題はない。

以上の有機ケイ素化合物は、処理の均一化、取り扱い易さなどの点から沸点が50℃から250℃のものが好ましく使用される。とくに処理後の操作が簡単で、比較的臭気が少ないことからシラ

ザン化合物、中でもジシラザン化合物、あるいは、アセトアミド化合物、低級アルコキシ化合物がより好ましく適用される。

かかる有機ケイ素化合物は、一種のみならず、二種以上を併用することも可能であるし、二種以上を用いて段階的に処理することも可能である。

前記有機ケイ素化合物を含む環境下での処理とは、具体的には、前記有機ケイ素化合物中への浸漬あるいはそれらの蒸気中への露露などである。処理時間、処理温度などは目的および基材に応じて決められるべきであるが、通常処理時間は、1分間から20時間、処理温度は、10℃から100℃の範囲で行われる。

また、前記有機ケイ素置換基含有化合物は、必要に応じて水、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素などの溶剤で希釈されていてもよいし、加水分解を促進する目的で酸、アルカリなどが添加されていても何ら問題はない。とくに安全性、揮発性などの点からフッ素化合物で希釈したものが好ましく用いられる。ま

た、芳香を発生しめるためにアルコール、ケトンなどの溶剤も好ましく使用される。

本発明における有機ポリシロキサン系重合体による撥水処理および有機ケイ素化合物による撥水処理は、目的に応じて使いわけが可能である。

さらに本発明における撥水処理された反射防止効果を有する帯電防止物品の表面反射率は、3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることが実用面から好ましい。ここで表面反射率とは被膜形成面での全光線における反射率のことであり、光学物品の両面にそれぞれ反射防止膜および被膜が形成されている場合には、その両面での反射率と定義されるものである。被膜形成後の光学物品の表面反射率が3%を超える場合には、反射防止効果が十分ではない。光学物品が無色透明な場合には100%から光学物品の全光線透過率を引いた値の半分がその面の表面反射率とも言うことができる。

すなわち、表面反射率が3%を超える場合には、眼鏡用レンズではゴースト、フレアなどと呼ばれ

る反射像を生じて目に不快感を与える場合がある。また、ルッキンググラス、CRT用フィルターなどでは、面上の反射した光のために内容物、表示文字などが判然としないという問題が生ずる。

また、前記反射防止物品においては水に対する静止接触角が60度以上であることが好ましいが、ここで水に対する静止接触角とは直径2ミリ以下の水滴を光学物品上に形成させ、その時の接触角を測定するところの液滴法である。静止接触角が、60度未満であると十分な撥水性を有しないばかりか、汚れも除きにくい。

本発明によって得られる撥水性を有する帯電防止物品は、通常の反射防止物品よりも優れた帯電防止効果があり、湿度依存性もない。さらには、汚れが取り易く、撥水性を有しているので水滴が落ち易い、水焼けがしないなどの長所を有し、かつこれらの性能に加えて摩擦に關しても高耐久性があることから、眼鏡レンズ、カメラレンズ、双眼鏡用レンズなどの光学用レンズはもとより、各種ディスプレイ、とくにCRT用ディスプレイ、

およびその前面板などに好ましく使用される。

[実施例]

更に詳細に説明するために、以下に実施例を挙げるが本発明は、これらに限定されるものではない。

実施例 1

(1) アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン共加水分解物の調整

回転子を備えた反応器中に、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン35.3部とアーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン106.8部を仕込み、マグネティックスターラーを用いて攪拌しながら、0.05規定塩酸水溶液23.6部を液温を10℃に保ちながら、滴下し、滴下終了後30分間攪拌を続けて、加水分解物を得た。

(2) コーティング組成物の調整

前記(1)共加水分解物にメタノール185部、アセチルアセトン11.1部、シリコン系界面活

性剤2.5部を添加混合し、さらにメタノール分散コロイド状シリカ(平均粒子径 $12 \pm 1 \text{ nm}$ 、固形分30%)333.3部、アルミニウムアセチルアセトナート6.0部を添加し、充分攪拌した後、コーティング組成物を得た。

(3) プラスチック基体としてCR-39(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体)のプラノレンズを使用し、前記(2)で調整した、コーティング組成物を引き上げ速度 10 cm/分 の速度で浸漬塗布し、次いで、 $82^\circ\text{C}/12$ 分の予備硬化を行い、さらに $100^\circ\text{C}/4$ 時間加熱した後、硬化被膜を有するプラスチック基体を得られた。

(4) 前記(3)によって得られた硬化被膜を有するプラスチック基体の上に無機酸化物の $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ を真空蒸着法でこの順序にそれぞれ光学膜厚を $\lambda/4$, $\lambda/4$, $\lambda/4$ ($\lambda = 521 \text{ nm}$)に設定して多層被覆させた。得られた反射防止効果を有する帯電防止物品の反射干渉色は緑色を呈し、表面反射率は1パーセントであった。

(5) コーティング組成物の調整

両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン(数平均分子量26,000)10部に炭化水素系溶媒であるアイソパー-Eを10部加えて溶解し、これにエチルトリアセトキシシラン1部、ジブチルスズアセテート0.05部をそれぞれ添加混合し、一昼夜室温放置した。その後さらにメチルイソブチルケトン648部、シクロヘキサノン432部を加えてコーティング組成物を得た。

(6) 撥水性を有する帯電防止物品の作製

前記(4)によって得られた反射防止効果を有する帯電防止物品に前記(5)で作製したコーティング組成物を引き上げ速度 20 cm/分 で浸漬コーティング後、一昼夜室温乾燥を行い、目的とする撥水性を有する帯電防止物品を得た。得られた撥水性を有する帯電防止物品の反射干渉色は緑色を呈し、表面反射率は1パーセントであった。

(7) 試験結果

得られた撥水性を有する帯電防止物品の性能は、

下記の方法に従って試験を行った。結果は、第1表に示す。

(イ) 硬度

#0000のスチールウールを用い、1.5kgの荷重下で反射防止被膜表面を50回こすり、傷付き具合を判定する。判定基準は、

A…傷がつかない。

B…多く傷が発生する。

(ロ) 密着性

塗膜面に1mmの基体に達するゴバン目を塗膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”ニチバン(株)製)を貼り付け、90度方向に急速にはがし、塗膜剥離の有無を調べた。

(ハ) 外観

肉眼にて反射干渉色およびその均一性、濁りなどを観察した。

(ニ) 帯電防止性

20°C 、30パーセントRHの温調室でレンズ表面を鹿皮でこすり乾燥した灰の付着具合を判定

した。

A：灰が付着しない。

B：灰が付着する。

(ホ) 水に対する静止接触角

接触角計（協和界面科学製、CA-D型）を使用し、室温下で直径1.5mmの水滴を針先に作り、これをレンズの凸面の最上部に触れさせて、液滴を作った。この時に生ずる液滴と面との角度を測定し、静止接触角とした。

(ハ) 耐汚染性テスト

水道水5mlをレンズ凹面にしたたせ、室温雰囲気下で48時間放置後、布で拭いた時の水垢が除去できた時を良好とし、除去できなかった時を不良とした。

実施例2

実施例1において(5)のコーティング組成物および(6)の作製を下記の方法に変える以外はすべて同様に行った。

ヘキサメチルジシラザン10部、メチルイソブチルケトン10部からなる液を底部に入れた容器

の中に実施例1の(4)で得た反射防止効果を有する帯電防止物品を吊り下げ、メチルイソブチルケトン、ヘキサメチルジシラザンの蒸気中に30分間露し有機ケイ素化合物処理を行なった。

比較例1

実施例2において反射防止膜の SnO_2 を SiO_2 / ZrO_2 の混合物に変える以外はすべて同様に行った。

比較例2

実施例1において、(1)～(3)の操作による硬化被膜を設けない以外はすべて同様に行った。

表
1

例	No	硬	密着性	外観	帯電防止性	静止接触角	耐汚染性
実施例1	1	A	良好	良好	A	112	良好
実施例2	2	A	良好	良好	A	95	良好
比較例1	1	A	良好	良好	B	95	良好
比較例2	2	B	不良	良好	A	110	良好

〔発明の効果〕

本発明によって得られる撥水性を有する帯電防止物品には、以下のような効果がある。

- (1) 撥水性があるために、雨滴が付いても容易に振り落とすことができ、また水垢などが付着した後、乾燥されても容易に除去することができる。
- (2) 反射防止性に優れている。
- (3) 湿度依存性がなく帯電防止性に優れている。
- (4) 高い表面硬度を有する。

特許出願人 東レ株式会社